

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ
(основной комплект)

для жюри

2 тур

2019–2020

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех ПЯТИ задач. За теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

Десятый класс (автор: Апяри В.В.)

1. Выданные кислые соли имеют следующие названия: NaHSO_3 – гидросульфит натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат (дигидроортофосфат) натрия, KHSO_4 – гидросульфат калия, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – дигидропирофосфат (дигидродифосфат) калия.

По условию, 1 л каждого раствора имеет массу 1 кг. Тогда масса растворенного вещества составит: $1,5\% \cdot 1000 \text{ г} / 100\% = 15 \text{ г}$. Для расчета молярных концентраций растворов найдем молярные массы веществ, а затем рассчитаем число моль в 1 л по формуле $c = m/M = 15/M$:

Вещество	NaHSO_3	NaH_2PO_4	KHSO_4	$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Молярная масса, г/моль	104,1	120,0	136,2	254,2
Концентрация раствора, моль/л	0,14	0,13	0,11	0,059

2. Анионы перечисленных кислых солей (за исключением HSO_4^-) являются амфолитами, то есть частицами, способными как отдавать, так и присоединять ионы водорода. Гидросульфат-анион практически не способен присоединять ионы H^+ , так как серная кислота по первой ступени диссоциации – сильная.

Амфолит тем эффективней отдает ион H^+ , чем больше его константа кислотности и чем меньше константа основности. Константа кислотности аниона H_nA^{m-} равна константе кислотности соответствующей кислоты H_{n+m}A при ее диссоциации по ступени $m+1$ ($K_{a\ m+1}$). А его константа основности (K_b) может быть рассчитана из константы кислотности H_{n+m}A при ее диссоциации по ступени m ($K_{a\ m}$) по формуле: $K_b = \frac{K_w}{K_{a\ m}}$, где K_w – константа автопротолиза воды ($1 \cdot 10^{-14}$). Эту формулу нетрудно получить, перемножив выражения для данных констант, записанные через равновесные концентрации: $K_{a\ m} \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_n\text{A}^{m-}]}{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}}} \cdot \frac{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_n\text{A}^{m-}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$.

Рассмотрим константы кислотности и основности анионов кислых солей:

Анион	HSO_3^-	H_2PO_4^-	HSO_4^-	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
K_a	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
K_b	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	–	$4,3 \cdot 10^{-12}$
K_a/K_b	$1,05 \cdot 10^5$	$4,77 \cdot 10^4$	–	$4,65 \cdot 10^4$

Из таблицы видно, что наиболее выраженными кислотными свойствами обладает анион HSO_4^- , за ним следует HSO_3^- . Соотношения константы кислотности и основности для $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ и H_2PO_4^- примерно одинаковы, поэтому рН их растворов также будут отличаться мало. Окончательно имеем следующую последовательность по возрастанию рН:



Более точно оценить величину рН амфолита H_nA^{m-} можно, используя формулу: $pH = -\lg \sqrt{K_{a m} \cdot K_{a m+1}}$ (или, более точно: $pH =$

$$-\lg \sqrt{\frac{K_{a m} \cdot (K_{a m+1} \cdot c + K_w)}{K_{a m} + c}}, \text{ где } c \text{ – концентрация амфолита}). \text{ Вывести эту формулу}$$

можно, исходя из выражений для констант кислотности $K_{a m} = \frac{[H^+][H_n A^{m-}]}{[H_{n+1} A^{(m-1)-}]}$ и

$$K_{a m+1} = \frac{[H^+][H_{n-1} A^{(m+1)-}]}{[H_n A^{m-}]}, \text{ константы автопротолиза воды } K_w = [H^+][OH^-] \text{ и}$$

$$\text{уравнения баланса } [H^+] = [OH^-] + [H_{n-1} A^{(m+1)-}] - [H_{n+1} A^{(m-1)-}],$$

учитывающего, что к числу ионов водорода (протонов), образующихся за счет автопротолиза воды и равному количеству OH^- , прибавляется число протонов, поступающих за счет диссоциации амфолита H_nA^{m-} , равное количеству образующихся при этом анионов $\text{H}_{n-1}\text{A}^{(m+1)-}$, и вычитается число протонов, расходуемых на протонирование амфолита H_nA^{m-} , при котором образуется эквивалентное количество частиц $\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}$. После подстановки в правую часть уравнения баланса соответствующих концентраций из выражений для констант и небольших математических преобразований,

$$\text{получим: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a m} \cdot (K_{a m+1} \cdot [H_n A^{m-}] + K_w)}{K_{a m} + [H_n A^{m-}]}}. \quad \text{Далее, пренебрегая}$$

протонированием/депротонированием амфолита, будем считать, что

$[H_n A^{m-}] = c$, перейдем от $[H^+]$ к pH и получим вышеуказанную формулу. Используя ее, получим: для $H_2P_2O_7^{2-}$ – pH 4,7, для $H_2PO_4^-$ – pH 4,7, для HSO_3^- – pH 4,5. В случае HSO_4^- необходимо использовать формулу для расчета pH в растворе слабой кислоты: $pH = -\lg \sqrt{K_a c}$ (или, более точно: $pH = -\lg \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c}}{2} \right)$). Данные формулы выводятся, исходя из выражения для константы кислотности $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ в предположении, что $[H^+] = [A^-]$ и $[HA] = c - [H^+]$. Для этого раствора получим – pH 1,4.

Считается верным любой здравый вариант объяснения ответа.

3–4. Оттитруем аликвоту (10,0 мл) анализируемого раствора стандартным раствором $NaOH$. Известно, что титрование происходит по одной ступени. Например:



Поскольку вещества реагируют в соотношении 1:1, то $c(KHSO_4) \cdot V(\text{аликвоты}) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$,

где $c(KHSO_4)$ – концентрация анализируемого раствора, моль/л,

$V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты, 10,0 мл,

$c(NaOH)$ – концентрация титранта, моль/л,

$V(NaOH)$ – средний объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Откуда $c(KHSO_4) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) / V(\text{аликвоты})$.

Сравним найденное значение с величинами молярной концентрации растворов кислых солей, рассчитанных нами ранее (см. таблицу выше), из чего сделаем вывод о том, какой раствор нам выдан.

Система оценивания

1. Названия солей – 4 названия по 1 баллу	4 балла
Молярные концентрации растворов – по 1 баллу	4 балла
2. Ряд по возрастанию pH	1 балл
Обоснование (формулы и их вывод необязательны)	2 балла

3. Идентификация выданной соли

2 балла

Точность титрования оценивается, исходя из абсолютной погрешности среднего объема титранта, записанного участником (ΔV , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и ожидаемым значением, в соответствии со следующей таблицей:

ΔV , мл	Баллы
≤ 0.2	25
0.2 – 0.3	23
0.3 – 0.4	21
0.4 – 0.5	18
0.5 – 0.6	15
0.6 – 1.0	10
> 1.0	5

Правильность расчета концентрации соли (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования

1 балл

4. Уравнение реакции, протекающей при титровании

1 балл

ИТОГО:

40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива (того же варианта!) производится 1 раз без штрафа, в последующих случаях – со штрафом –2 балла.